



正

① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和47年9月27日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1 発明の名称
ポリアミド溶解物のゲル化防止方法

2 発明者
シガケンオツシホカキタ
住所 滋賀県大津市本堅田町1500番地の1
氏名 吉 賀 繁 (ほか2名)

3 特許出願人
郵便番号 国 際 回 信 局
住所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地
名称 (316) 東洋紡績株式会社
代表者 河 崎 邦 夫

4 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通	
(2) 図 面	1 通	1 行削除
(3) 願 書 附 本	1 通	1 字訂正

47 097553

①特開昭 49-53943
④公開日 昭49.(1974)5.25
②特願昭 47-97558
②出願日 昭47.(1972)9.27
審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

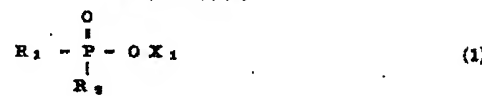
6970 48	25U)041
6660 48	25U)A23Z.42
7133 45	26B)E12
6358 47	42 D11

②日本分類

明 細 書

1 発明の名称
ポリアミド溶解物のゲル化防止方法

2 特許請求の範囲
ポリアミドに(A)一般式



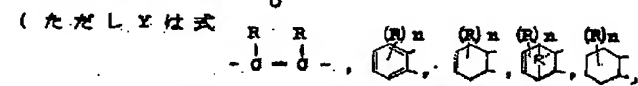
(ただし、 $R_1 \sim R_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $X_1 \sim X_5$ は $R_1 \sim R_7$ の各基またはアルカリ金属、あるいは各式中

$R_1 \sim R_7$ と $X_1 \sim X_5$ のうちそれぞれ1個は互に連結して環構造を形成してもよい)で示されるホスフィン酸化合物(1)、亜ホスホン酸化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、亜リン酸化合物(4)から選ばれた2種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして50~1000重量ppmと(B)一般式



(ただし、Zはアルカリ金属、 R_8 は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基または式 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-Z' \end{array}$ Z' は水素またはアルカリ金属)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物(A)の1~5倍モルと
(C)一般式 $O - \begin{array}{c} Y \\ / \quad \backslash \\ O \quad O \end{array} - O \quad (6)$



ここでRは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシ基の各基であ

つて、同一であつても異なつていてもよい。

n は 1 ~ 4 の整数、 R' はアルキレン基)

またはこれらの加水分解物をポリアミドに対して 0.01 ~ 2 重量% とを配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型の溶融状態においてゲル化しやすいポリアミドに後述するリン化合物、アルカリ化合物および特定のジカルボン酸無水物もしくはこれらの加水分解物を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミン-ジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンアジペミド、ポリキシリレンアジペミド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在しない系においても長時間高温に保つておくと三次元化した網状構造のゲ

ル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産の際、重合、紡糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。それゆえ、これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上の温度で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。

一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、ピロ重リン酸塩(特公昭45-11856)、有機ホスフィン酸のアミド化合物(特公昭45-35667)、重リン酸のモノもしくはジエステル、マグネシウム塩(特公昭45-12886)、重リン酸およびオルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩(特公昭45-38351)、オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩(特公昭46-35352)などが知られてい

る。これらの添加剤の効果を本発明の実施例に用いるゲル化判定法に従つて判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいもの、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のものに比べてほとんど差が認められないか、たとえ認められてもゲル化時間が1.2~1.5倍延長する程度であり、このような程度では工業生産におけるゲル化の抑制に十分な効果を得ることはできない。

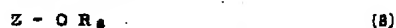
そこで本発明者らは先にリン化合物とアルカリ化合物を組合わせた組成物をポリアミドに添加することにより著しいゲル化防止作用を有することを見出したが、本発明ではこれにさらに特定のジカルボン酸の環状無水物もしくはこれらの加水分解物を添加することによつて、いつそう大きなゲル化防止効果を得ることに成功したものである。

すなわち本発明はポリアミドに(A)一般式



(ただし、 $R_1 \sim R_7$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、 $X_1 \sim X_5$ は $R_1 \sim R_7$ の各基またはアルカリ金属、あるいは各式中の $X_1 \sim X_5$ と $R_1 \sim R_7$ のうちそれぞれ1個は互に連結して環構造を形成してもよい)で示されるホスフィン酸化合物(1)、重ホスホン酸化合物(2)、ホスホン酸化合物(3)、重リン酸化合物





(4) から選ばれた 1 種以上のリン化合物を上記ポリアミドに対してリンとして 50~1000 重量 ppm と (b) 一般式



(ただし、Z はアルカリ金属、R₂ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基または式 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, Z' はアルカリ金属または水素)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量にして上記リン化合物 (A) の 1~5 倍モルと



(ただし Y は、式 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{O} - \end{array}$     ,
ここで R は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヘロゲン基、ニトロ基、ヒドロキシ基の各基であつても異なつてもよい。n は 1~4 の整数、R' はアルキレン基) またはこれらの加水分解物をポリアミドに対し 0.01~5 重量 % とを配合することを特徴とするものである。

2,174,527 号などに記載されているが、ステアリン酸などのような、より末端安定化作用の大きい高級モノカルボン酸は水の多い系で重合初期から添加する場合、均一に反応させることは非常に困難である。そのためフェノール、メタクレゾールなどを水と共存させて解決する方法 (特公昭 44-7955) もあるがこれは操作を無用に複雑にする欠点がある。

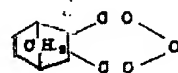
ところが本発明で用いるジカルボン酸環状無水物またはこれらの加水分解物は、該重合体のアミノ末端基と選択的に反応してその主鎖中に入り込まず、また水の多い重合初期から添加しても重合体と均一に反応する利点を有している。さらに末端安定化の作用も大きく、ジカルボン酸無水物またはこれらの加水分解物を添加した重合体は熔融状態においても非常にゲル化が抑制され、殊に重合の最終工程を減圧下で行なう時にはきわめて良好な効果を発揮することが認められた。

本発明で使用できる前記式 (c) の化合物およ

一般にポリアミドのゲル化は主としてポリマーのアミノ末端基同士が反応して脱アンモニアすることにより 2 級アミンが生成し、これが重合体間の架橋点となつて網状構造となるものと推定されている。従つてポリアミドのゲル化を抑制するには、できるだけアミノ末端基量を少なくし、かつ安定化して 2 級化を抑制する必要がある。そのためには末端アミノ基と反応する酸を利用することが考えられるが、ジカルボン酸が過剰に存在すると、過剰のカルボキシル末端基が粘度安定剤として作用し、重合体の溶液粘度を低下させる欠点がある。

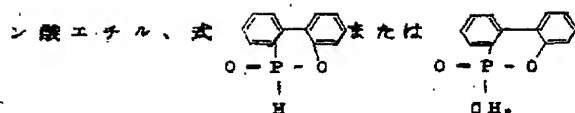
一方、酢酸、カプロン酸、ステアリン酸、安息香酸などの一官能のカルボン酸は、これらが系中に存在する場合、重合体の末端アミノ基を封鎖し、粘度安定剤として作用することは従来から知られており、これを使用した場合、ジアミン-ジカルボン酸型ポリアミドの熱安定性が向上することも米国特許第

びその加水分解物の好適な例としては、無水フタル酸、フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、4-ヒドロキシ無水フタル酸、3-ニトロフタル酸、無水 1,2-シクロヘキサジカルボン酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、6-メチルテトラヒドロフタル酸、6-クロロメチルテトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および式



などがある。

本発明で使用するこのできるホスフィン酸化合物および亜ホスフィン酸化合物の例としてはフェニル亜ホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチル、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リ



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物などがある。ホスホン酸化合物および亜リン酸化合物の例としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、亜リン酸水素(1)ナトリウム、亜リン酸水素(2)ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、炭酸ナトリウム

などがあげられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

本発明で使用する式(9)の化合物およびこれらの加水分解物の添加量は、重合体に対し0.01~2重量%であり、特に好ましい範囲は0.1~1.0重量%である。添加量が0.01重量%未満であるとゲル化防止作用は乏しく、1.0%を超えると該作用の効果に限界があり、紡糸等の操業性に支障をきたすという障害がある。

本発明で使用するリン化合物の添加量はリンとして50重量ppm未満ではゲル化防止作用は乏しく、反対にリンとして1000重量ppmを超えてもゲル化防止効果に限界が認められ、かつ不経済である。本発明において特に好適なリン化合物の添加量は、ポリアミドに対しリンとして100~500重量ppmである。またあわせて添加すべき全アルカリ金属の量は添加したリン化合物の2~4倍モルが好適である。アルカリ金属の量がリンの量に対して等

モル未満では粘度が高くなるがゲル化が促進され、反対に5倍モルを超えると粘度が充分に上らず、特に減圧系ではゲル化が促進されかつ不経済である。

もちろん本発明で使用する前述の(A), (B), (9) 3種の添加剤のほか、艶消剤、粘度安定剤、耐光剤および/あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。

本発明で適用されるポリアミドとしては、たとえばポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリキシリレンアジパミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリパラキシリレンドデカミド、ポリシクロヘキサジメチレンドデカミドなどのジアミン-ジカルボン酸の縮合型ポリアミドおよびそれらの共重合体および/またはブレンド体が含まれる。

リン化合物、アルカリ化合物および前記式(9)の化合物またはその加水分解物をポリアミ

ドに配合するには、ポリアミドの重合前、重合中に添加するかあるいは該重合体に溶解混合するもしくは該重合体を含む溶液に添加混合してもよい。またリン化合物、アルカリ化合物前記式(9)の化合物またはその加水分解物を異なつた工程で別々に添加してもよい。添加の有無および添加の時期によつてそれぞれ得られた重合体の分子量の差は無視できる程度である。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において記載している溶液粘度とは、重合体1grを98%硫酸100.00に溶解したのち25℃の恒温中にてオストワルド型粘度計を使用して測定した粘度の値と98%硫酸のみの場合の粘度の値の比で表わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリマーを所定温度の一定スチーム圧気流下で加熱し、98~100%硫酸に不溶の重合体が生じはじめるまでの加熱時間(時間)をいう。また硫酸に不溶の重合体が生じたか否かの判定は次のようにして

行なつた。すなわち重合体を10~20メッシュに粉碎し、これを0.2gr称取しフラスコに入れ、これに98~100%濃度20ccを加えて浸漬静置し、4時間後にその溶解性を観察する。その結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全に溶解しているが、ゲル化した重合体では4時間後でも膨潤状態に止まり、均一な濃縮溶液とはならない。そこでこの不溶性膨潤重合体の存在の有無でゲル化したか否かを判定評価した。

実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩500gr、蒸留水1000grおよび表1に示す各種添加剤をオートクレープに仕込み、窒素置換後加熱して内圧が10 $\frac{kg}{cm^2}$ になるように水を溜去しながら加熱を続け、内温が260 $^{\circ}C$ になると90分間で内圧を10 $\frac{kg}{cm^2}$ から大気圧まで徐々に放圧し、さらに同温度、同圧力で1時間常圧重合する。また減圧重合する場合、前記放圧によつて常圧到達後30分間で

100mmHgの圧に到達させ、さらに30分間、同温度、同圧力で減圧を保つ。それぞれ重合を終えたポリマーは系外からの窒素圧によつて押出され、冷却バスに運され、更にチップカッターによつて小片に切断した。このようにして得られた重合体の溶液粘度および270 $^{\circ}C$ で常圧スチーム気流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を表1に示す。この表から理解されるように、同じ溶液粘度の重合体であっても、式(1)の化合物、リン化合物およびアルカリ化合物を組合わせて添加すると、ゲル化防止作用が顕著にあらわれていることがわかる。

表-1 各種添加剤とゲル化時間

式(1)の化合物	式(2)の化合物	式(3)の化合物	リン化合物	アルカリ化合物	ゲル化時間(分)	ゲル化率(%)
1	なし	なし	なし	なし	225	15
2	なし	なし	200	なし	225	16
3	なし	なし	200	水酸化ナトリウム	225	36
4	なし	なし	200	水酸化ナトリウム	224	37
5	なし	なし	200	水酸化ナトリウム	225	38
6	なし	なし	200	水酸化ナトリウム	225	40
7	水77.7g	0.45	なし	なし	225	20
8	水77.7g	0.40	なし	なし	225	11
9	水77.7g	0.38	なし	なし	224	37
10	水77.7g	0.32	なし	なし	225	90
11	水77.7g	0.30	なし	なし	225	43
12	水77.7g	0.45	200	水酸化ナトリウム	225	26
13	水77.7g	0.40	200	水酸化ナトリウム	225	84
14	水77.7g	0.38	200	水酸化ナトリウム	225	92
15	水77.7g	0.32	200	水酸化ナトリウム	225	92

16	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	224	80
17	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	225	90
18	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	225	90
19	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	225	90
20	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	225	90
21	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	225	90
22	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	225	90
23	水77.7g	0.51	200	水酸化ナトリウム	225	90

(注) 添加剤はすべてミリリットルで示すものである。

(※1) リンとしての濃度70%

(※2) 全アルカリ濃度/リン (モル比)

(※3) 常圧重合による重合体は常圧スチーム気流の加熱下で測定し、

減圧重合体のそれは100mmHg スチーム気流の加熱下で測定。

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩 500g、蒸留水500g、および表2のような添加物を加えて、実施例1と同様に重合を行なった。ただし、重合時の温度は275℃まで上昇させた。このようにして得られた重合体の溶液粘度および常圧スチーム気流下290℃においてゲル化時間を実施例1と同様に測定し、その結果を表2に示した。

表 2

試料	ゲル化防止剤	重合温度(℃)	重合時間(分)	重合条件	ゲル化時間(分)	ゲル化温度(℃)	ゲル化圧力(気圧)
24	なし	なし	なし	常圧	なし	なし	なし
25	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
26	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
27	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
28	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
29	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
30	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
31	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
32	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
33	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし
34	フタル酸	200	200	常圧	なし	なし	なし

(注) ゲル化時間はすべて290℃で測定したものである。

(*1)、(*2)、(*3)：実施例1に同じ

実施例 3

ゲル化防止剤に無水フタル酸0.4g重量%、フェニル亜ホスホン酸をリンとしてポリアミドに対して200重量ppm、水酸化ナトリウムを全アルカリ金属/リン化合物が2(モル比)になるように添加し、ポリメタキシリレンアジペミドの重合を実施例1と同様に行なった。また比較のためゲル化防止剤を添加していないものについて重合を行なった。このようにして得られた重合体の溶液粘度はともに2.23であつた。

これらの重合体を紡糸温度260℃、ノズル口径0.3mm、ノズル孔数20個、吐出量12.3g/min、捲取速度910m/minの条件にて溶解紡糸し、また延伸速度640m/min、延伸倍率3.1倍の条件で熱延伸して40d/20fのブライット糸の製造を行なった。

ゲル化防止剤の入っていない重合体は約3日間連続して紡糸するとノズル部での糸切れが多発し、ノズル背圧も急上昇するため、ノ

ズル交換や紡糸機内の掃除を行なわなければならなかつた。一万ゲル化防止剤入り重合体は紡糸延伸性がきわめて良好で、約10日間連続紡糸しても、なおノズル部での糸切れがほとんど起らず、ノズル背圧の上昇もほとんど示さなかつた。また延伸糸100万米あたりのふし数検査はスリット法により行なった結果、明らかにゲル化防止剤入りの重合体の方が少なかつた。

特許出願人 東洋紡績株式会社

Ⅱ 前記以外の発明者

(自発) 手続補正書

住所 シガノオオツシホノカミ 大阪府
滋賀県大津市本郷田町 1500番地の1
氏名 ツカサキ 本 千 秋
住所 シガノオオツシホノカミ 大阪府
滋賀県大津市本郷田町 1500番地の1
氏名 ツカサキ イ 井 ヒロシ 博

昭和48年5月10日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1 事件の表示

昭和47年特許願第97555号

2 発明の名称

ポリアミド溶解物のゲル化防止方法

3 補正をするもの

事件との関係 特許出願人
大阪市北区堂島浜通2丁目8番地
(316) 東洋紡績株式会社
代表者 河 崎 邦 夫

4 補正の対象

明 細 書

5 補正の内容

- (1) 2頁5行「(3)」を削除する。
- (2) 2頁15行「(4)」を削除する。
- (3) 7頁4行「(3)」を削除する。

手続補正書(自発)

昭和48年5月1日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿

1 事件の表示

昭和47年特許願第97555号

2 発明の名称

ポリアミド溶解物のゲル化防止方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
大阪市北区堂島浜通2丁目8番地
(316) 東洋紡績株式会社
代表者 河 崎 邦 夫

4 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5 補正の内容

- (1) 明細書第18頁第7行の表-1中の「フェニルホスフィン酸ナトリウム」を「ジエチルホスフィン酸ナトリウム」に訂正する。

- (2) 明細書第20頁第14行の表2中の「フェニルホスフィン酸」を「フェニル置ホスホン酸」に訂正する。